



Isolerende maling baseret på partikler af aerogel

Kiil, Søren

Published in:
Dansk Kemi

Publication date:
2015

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Kiil, S. (2015). Isolerende maling baseret på partikler af aerogel. *Dansk Kemi*, 96(9), 20-23.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Isolerende maling baseret på partikler af aerogel

I procesindustrien er der et stort behov for særligt fleksible og holdbare isoleringsløsninger. Det kan f.eks. være undersøiske rørledninger eller hulrum, hvor pladsen er meget begrænset. I de senere år er der kommet forskellige malinger med isolerende egenskaber på markedet. Men hvor store effekter kan man egentlig opnå med sådanne malinger?

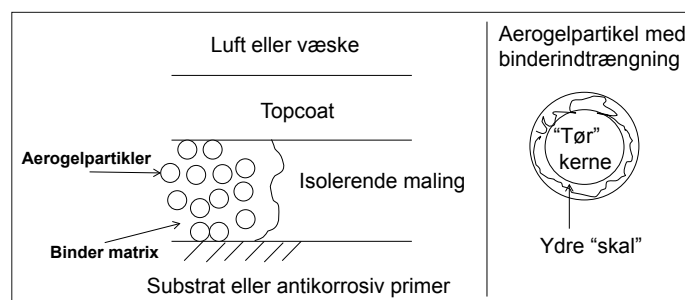
Af Søren Kiil, DTU Kemiteknik

Isolering af procesudstyr og rørføring håndteres typisk med mineral- eller glasuldsprodukter. Det er effektivt, men har den ulempe, at korrosion under isoleringen ofte ikke bliver opdaget i tide. Dermed kan der opstå rørbrud, hvorved varm væske eller damp kan trænge ud i omgivelserne. Et alternativ til mineraluldisolering er en såkaldt isolerende maling, som indeholder fyldstoffer med lav varmeledningsevne [1]. En sådan maling sprøjtepåføres i et eller flere lag til en tykkelse af nogle millimeter og er særligt velegnet til vanskelige geometrier og svært tilgængelige hulrum. Malingen giver selvsagt ikke den samme isoleringseffekt som konventionel isolering i større tykkelser, men er langt bedre end ingen isolering. Et vigtigt anvendelsesområde er beskyttelse af personale på procesanlæg ("safe-touch"-egenskaber), hvor relativt få graders forskel kan have stor betydning for graden af forbrænding, der fås ved f.eks. fem sekunders kontakt med en overflade [2].



Figur 1. Foto af aerogelpartikler, som kan anvendes i isolerende maling. Partiklerne på billedet er i størrelsesintervallet 100-1.200 μm (0.1-1.2 mm). Partikeldensiteten er 120-150 kg/m^3 , og varmeledningsevnen hævdes at være kun 12 $\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ved 25°C [1], hvilket er under det halve af luft. Prisen er aktuelt, ifølge [10], \$55 for 1 liter og \$792 for 20 liter af pulveret.

Isolerende malinger har igennem mange år også været anvendt til overfladebehandling af varmtvandsrør, der placeres f.eks. på havbunden. Her kan malingerne reducere varmetabet betragteligt og andre former for isolering er vanskelige at anvende. Et øget fokus ses nu også på mere traditionel rørføring, hvor det især er effektivt til lange strækninger af f.eks. olieledninger, hvor få graders forskel kan betyde store energibesparelser. Men hvilke fyldstoffer er mest velegnede til brug i en isolerende maling, hvor effektive er de, og i hvor høje koncentrationer skal de tilsættes malingen?

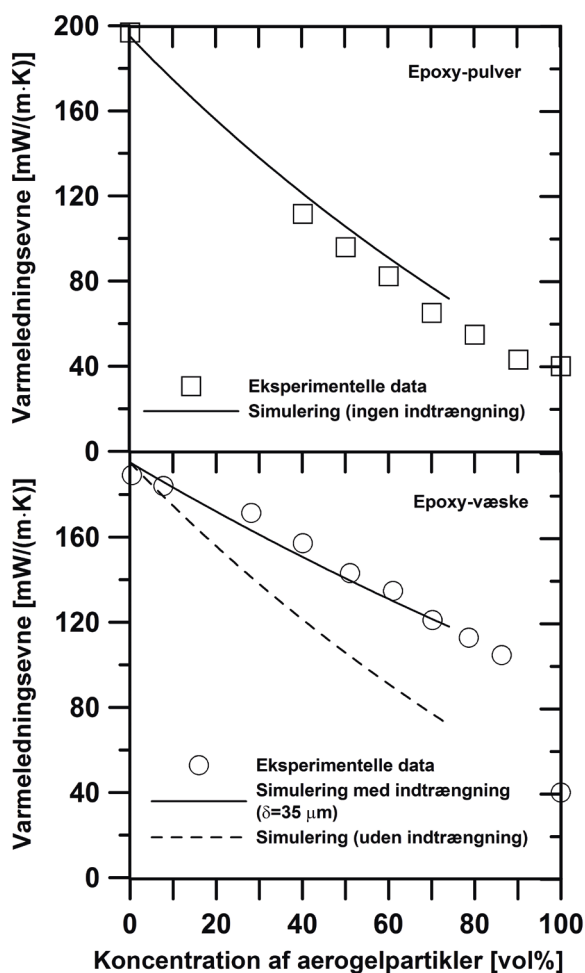


Figur 2. Skematisk illustration af tværsnit igennem en isolerende maling baseret på aerogelpartikler (venstre). Til højre ses en enkelt aerogelpartikel (ikke korrekt skaleret), hvor der forekommer binderindtrængning. Efter [8].

I en tidligere artikel i Dansk Kemi [3] blev mulighederne med isolerende maling baseret på hule mikrokapsler gennemgået. Nu er turen kommet til isolerende maling indeholdende såkaldte aerogelpartikler, hvilket er en helt anden type isoleringsmateriale.

Aerogel som isoleringsmateriale

En hærdet isolerende maling består, lidt forenklet, af et bindermateriale med et særligt fyldstof fordelt i matrixstrukturen. Alt efter funktionen, kan malingen påføres direkte på ståloverfladen (primer) eller som mellemlag i et 3-lags malingsystem. Fyldstofferne kan bestå af hule eller porøse partikler. De vigtigste typer af fyldstoffer samt nogle andre, for diskussionen relevante, materialer er vist i tabel 1. Hule mikrokapsler af borsilikatglas har højere varmeledningsevne end luft, da kugleskallen, som ganske vist er meget tynd, har en høj varmeledningsevne. Kapslerne findes også i en polymerudgave, hvor



Figur 3. Sammenligning af simuleringer og eksperimenter for varmeledningsevnen af isolerende materiale baseret på aerogelfyldstof. Øverst er brugt en faststof epoxybinder ved 180°C og nederst er anvendt en væskeformig epoxybinder. Temperaturen er omkring 40°C. Modelinputs (målt) er $k_b=195$ mW/(m·K) og $k_A=40$ mW/(m·K) [8]. Til simuleringer af den væskeformige epoxy blev også anvendt $d_p=175$ µm, $k_{ska}=0.5 \cdot k_b$ samt den justerbare (men fysisk realistiske) parameter $\delta=35$ µm. Efter [8].

varmeledningsevnen er en del lavere og også keramiske kapsler er tilgængelige kommercielt. Aerogelpartikler, vist i figur 1, er en særlig type materialer, der har porestørrelser mindre end 20 nm. De kan opnå en lavere varmeledningsevne end luft [4]. Den meget lave varmeledningsevne kan henføres til de meget små porer, som reducerer *mean free path* af luftmolekylerne i aerogelen sammenlignet med større samlinger af luft.

Aerogeler har mest haft interesse som forskningsemner på universiteterne og er først i de senere år blevet tilgængelige som fyldstof i pulverform. Af det globale marked for isoleringsmaterialer udgør aerogeler, som "superisolering", i øvrigt under en halv procent [4]. En væsentlig årsag til den lille markedsandel er prisen, se figurtekst til figur 1, som er langt højere end for konventionel isolering (kiloprisen, når der købes i industrielle mængder, er dog ikke forfatteren bekendt). I farve- og laklitteraturen diskuteres egnetheden af de forskellige fyldstoffer. På den ene side hævdes det, at mikrokapsler kan blive knust under dispergering og malingpåføring (højt tryk) og derved miste deres isoleringsevne [5]. Tilsvarende menes bindermaterialer og solventer måske at kunne trænge ind i aerogelernes porer [1].

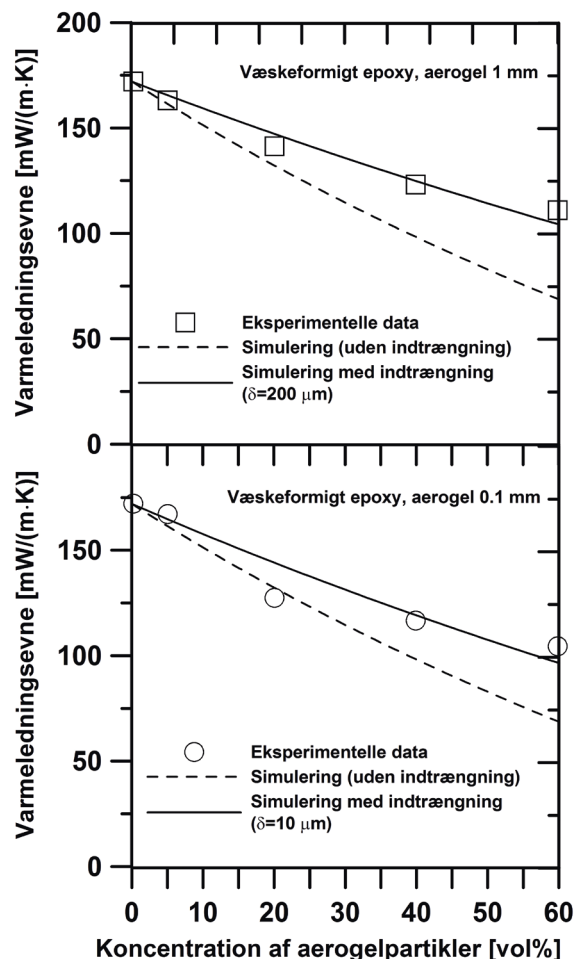
Maling baseret på aerogelpartikler

En skematisk illustration af en maling baseret på aerogelpartikler er vist i figur 2. En topcoat er anvendt øverst i malingsyste-

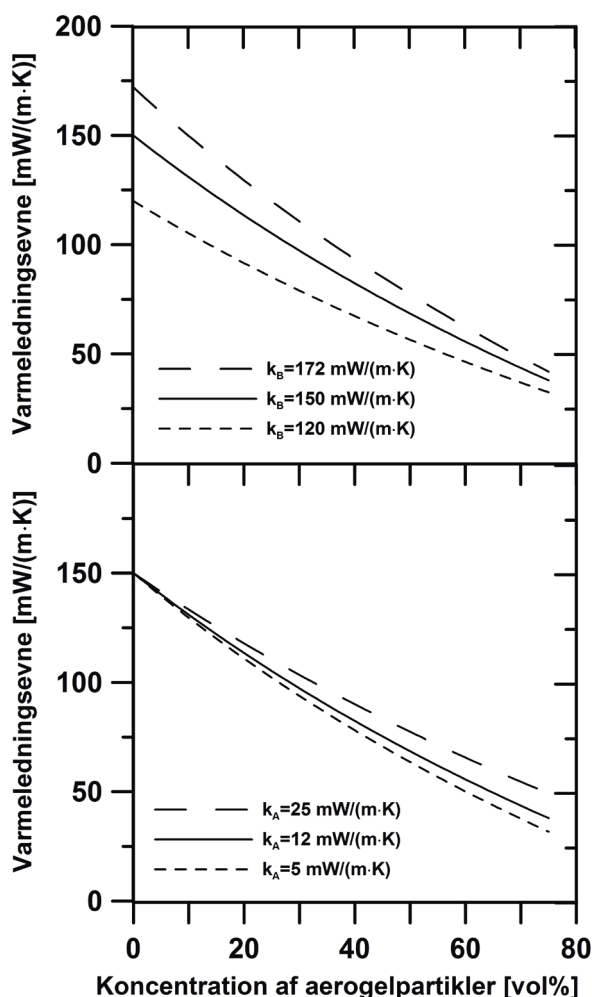
Materiale	Varmeledningsevne (mW/(m·K))
Luft	26
Silicium-baseret aerogel	12-40
Hule mikrokapsler af glas	30-200
Epoxy-binder	183
Akryl-binder	150
Polyurethan-binder	250

Tabel 1. Varmeledningsevner for forskellige materialer og luft omkring stuetemperatur.

met til at beskytte den isolerende maling mod solens skadelige stråler. Anvendes malingen indendørs eller i fuld skygge, kan topcoaten eventuelt udelades. Til højre i figur 2 er vist, igen skematisk, hvordan bindermaterialer (og solvent) kan trænge ind i aerogelpartiklerne og dermed kompromittere varmeledningsevnen. Hvorvidt det sker i praksis og i hvilket omfang diskuteres nedenfor. Kommercielt ser det ud til, at kun vandbaserede malingssystemer er realiseret. Formodentlig fordi binderindtrængning lettere undgås med højmolekylære stoffer (som f.eks. i en akryldispersion), og vandige malingssystemer (i praksis elektrolytopløsninger) kan ikke befugte den hydrophobe poreoverflade i aerogelen. En anden ting man skal være opmærksom ▶



Figur 4. Sammenligning af simuleringer og eksperimenter, der viser effekten af aerogelkoncentration og partikeldiameter på varmeledningsevnen af et isoleringsmateriale. Temperaturen er ukendt. Modelinput (målt) er $k_b=172$ mW/(m·K), $k_A=20$ mW/(m·K) og $k_{ska}=0.5 \cdot k_b$. Vægtykkelsen, δ , er en justerbar parameter, og værdierne anvendt er vist på figuren. Efter [8].



Figur 5. Simuleringer, som viser effekten på varmedningsevnen af bindermaterialer og aerogelpartikler i en epoxy-baseret isolerende maling. Det er antaget, at der ikke forekommer nogen binderindtrængning i aerogelpartiklerne. I det øverste plot er som input brugt $k_A = 12 \text{ mW/(m·K)}$ og i det nederste plot er $k_B = 150 \text{ mW/(m·K)}$. Efter [8].

på, er, at selve formuleringen af malingen kan være vanskelig, især ved høj aerogelkoncentration, hvis f.eks. bindersystemet har en høj viskositet [1]. Da malingen skal være flere millimeter tyk, kan man ikke blot tilsætte mere solvent for at reducere viskositeten, da det kan lede til bl.a. solventretention (se tidligere Dansk Kemi artikel [6] for detaljer om det fænomen).

Matematisk model til beregning af varmedningsevne af isolerende maling

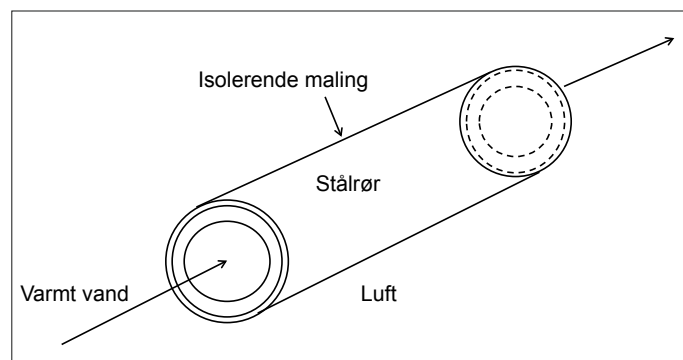
Hovedformålet med indeværende arbejde har været at udvikle en matematisk model, som kan estimere varmedningsevnen af en isolerende maling baseret på aerogelpartikler. Med en sådan model kan man simulere effekten på malingsisoleringen af vigtige parametre, som f.eks. koncentration af fyldstof og varmedningsevne af binder og aerogel og undersøge særlige mekanismer såsom binderindtrængning i aerogelpartiklerne. Den detaljerede beskrivelse af modellen og dens eksperimentelle verificering kan findes i [8], her vil kun blive givet en meget kort gennemgang.

I udviklingen af modellen for den isolerende maling har man i første omgang brug for en strukturmodel, der kan beskrive varmedningsevnen af malingsmatricen, i tilfældet her en binder med homogent dispergeret fyldstof. I det generelle tilfælde kan der ikke gennemføres en direkte beregning, der må suppleres med forsøg til bestemmelse af empiriske parametre, men

Symbol-liste

d_p	partikelstørrelse af aerogel-fyldstof, m
k_A	varmedningsevne af aerogel-fyldstof, mW/(m·K)
k_B	varmedningsevne af bindermateriale, mW/(m·K)
k_{skal}	varmedningsevne af "skallen" i aerogel-fyldstof, se figur 2, højre side, mW/(m·K)
δ	tykkelse af "skallen" i aerogel-fyldstof, se figur 2, højre side, m

for kugleformede partikler er det muligt. Dernæst har man brug for en strukturmodel til beskrivelse af varmedningsevnen af aerogelpartiklerne, med og uden binderindtrængning. En sådan er udviklet i [8], baseret på observationer af Zhao et al. [9]. Inputparametre til modellen er volumenkoncentration af fyldstof og målte varmedningsevner af binder og aerogelpartikler. I tilfælde med binderindtrængning indgår to justerbare parametre, tykkelsen af den ydre "skal", se figur 2, højre side, og varmedningsevnen af selvsamme skal. Sidstnævnte vides at have en værdi imellem varmedningsevnen af bindermateriale og aerogelpartikel, og en gennemsnitsværdi er derfor anvendt i alle simuleringer, hvorved der kun optræder en enkelt justerbar parameter i den matematiske model. I modellen indgår kun



Figur 6. Skematisk illustration af varmtvandsrør med en isolerende maling på ydersiden. Efter [7].

algebraiske ligninger og den er derfor let at arbejde med.

Simuleringer af varmedningsevne – pulver versus væske

I figur 3 er vist, hvordan varmedningsevnen af en epoxy-baseret isolerende maling påvirkes som funktion af koncentration af aerogelpartikler. For ensartede kugleformede partikler, hvilket er antaget i modellen, er den teoretisk højeste mulige koncentration 74 vol%. I praksis kan man gå højere, da partiklerne udgør en størrelsesfordeling, hvilket giver en mere effektiv pakning. Øverst er vist data for en maling baseret på en binder af epoxy-pulver (højtemperaturprocesseret) og nederst for en binder af epoxy-væske. Begge bindere er faste stoffer efter hærkning. Det ses, at eksperimentelle data og simuleringer stemmer rimeligt godt overens for pulveret, når der i modellen ses bort fra eventuel binderindtrængning, men at modellen ikke kan simulere varmedningsevnen for malingen baseret på epoxy-væske. Det lader sig kun gøre at opnå en god overensstemmelse med en antagelse om binderindtrængning. I simuleringen er anvendt en skaltykkelse, se figur 2, på 35 μm , mens aerogelpartiklerne har en målt gennemsnitsdiameter på 175 μm . Altså fysisk set en rimelig værdi for den justerbare parameter.

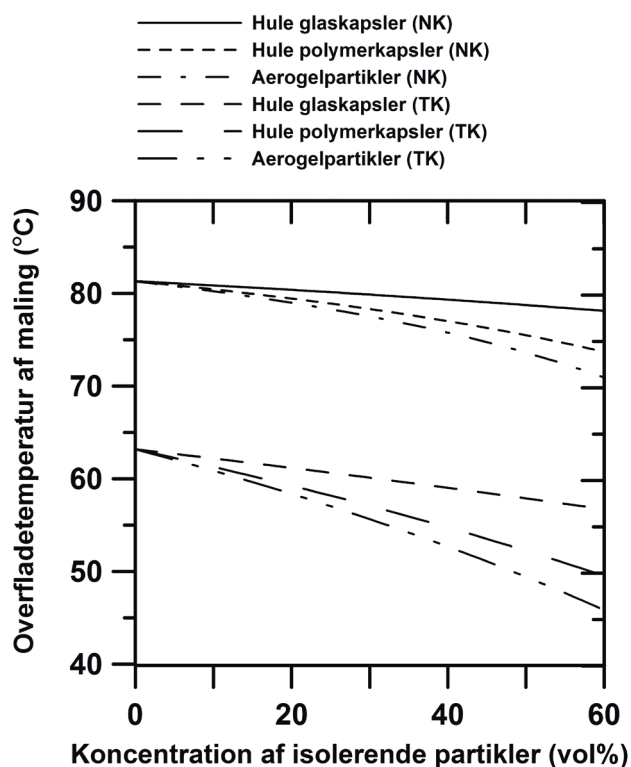
I figur 4, side 21, er, for et andet eksperimentelt studium, vist effekten på varmedningsevnen af koncentrationen af aerogelpartikler i malingen. Det er interessant, at heller ikke i

dette tilfælde er det muligt at simulere de eksperimentelle data uden at inkludere binderindtrængning. Med binderindtrængning fås en god overensstemmelse. Bemærk den store forskel i aerogelpartikelstørrelse imellem den øverste og nederste del af figuren samt forskellen i indtrængningsdybden (angivet som δ i figuren). I [8] er også foretaget model- og datasammenligninger for bindersystemer baseret på akryl, polyuretan og polyvinylbutyral og en god overensstemmelse er fundet i alle tre tilfælde.

I figur 5 er simuleret effekten på varmeledningsevnen af malingen som funktion af varmeledningsevnen af bindermateriale og aerogelpartikler. Det fremgår tydeligt, at det i alle tilfælde er vigtigt med en høj koncentration af aerogelpartikler (>60 vol.%). Hvis det er opfyldt, spiller det kun en mindre rolle, hvilket bindersystem der anvendes. Det er heller ikke meget væsentligt, om aerogelpartiklerne har en varmeledningsevne som luft eller lavere, omend det bliver vigtigere jo højere en koncentration af aerogel, som anvendes.

Praktisk eksempel med isolerende maling

Slutteligt vil vi kigge på et praktisk eksempel med et varmtvandsrør (stål) placeret henholdsvis inde i og uden for en bygning. Eksemplet blev introduceret i [3], men er her udvidet med malinger baseret på aerogelpartikler. En skematisk gengivelse af røret med isolerende maling er vist i figur 6. Inde i bygningen vil der være varmetransmission ved naturlig konvektion (og stråling), mens placeringen udenfor i blæsevejr involverer tvungen konvektion. Vandet i røret og selve stålrøret er 90°C. Antagelser, energibalance og andre detaljer kan findes i [7,8], blot skal det nævnes her, at det antages, at mikrokapslerne alle er intakte, og at der ikke forekommer binderindtrængning i aerogelpartiklerne. Simuleringer af malingernes overfladetemperatur mod koncentration for forskellige fyldstoffer er vist i



Figur 7. Simuleringer af overfladetemperaturer af forskellige isolerende malinger (2 mm tyk) på et stålrør. Stålrørets og omgivelsernes temperatur er henholdsvis 90 og 20°C. Malingen kan indeholde mikrokapsler af glas eller polymer eller aerogelpartikler. Simuleringer for både naturlig (NK) og tvungen konvektion (TK) er vist. Efter [8].

figur 7. Det ses, at selv uden isolerende fyldstof yder malingen en vis varmeledningsmodstand, idet overfladetemperaturen er henholdsvis 82 og 63°C i de to tilfælde mod stålets 90°C. Til sættes mikrokapsler af glas, kan overfladetemperaturen sænkes yderligere med godt 5°C ved en koncentration på 60 vol.%. Polymerkapsler er mere effektive og kan sænke temperaturen med yderligere 8-12°C. Aerogelpartikler er de mest effektive og kan sænke temperaturen med yderligere 10-16°C. Størst effekt opnås under tvungen konvektion (blæsevejr).

Konklusion

Detaljerede matematiske modeller kan give et relevant indblik i, hvordan forskellige fyldstoffer påvirker varmeledningsevnen af en isolerende maling. Derudover er mekanismeforståelse værdifuld i arbejdet med udvikling af nye malingsformuleringer. Simuleringer kan også, såfremt priser på råmaterialer og energi er til stede, benyttes som supplerende information i en økonomisk vurdering af, om et malearbejde med isolerende effekt bør gennemføres. Endelig kan der også udarbejdes forslag til, hvilke formuleringer, der bør måles på i det eksperimentelle udviklingsarbejde. Det er vigtigt at fremhæve, at de mange udfordringer som uundgåeligt vil opstå i selve formuleringsarbejdet med nye isolerende malinger ikke er behandlet her. De matematiske modeller giver kun en indikation af, hvad man kan håbe at opnå.

For en uddybende beskrivelse af emnet henvises til nedenstående referencer.

Tak til Hempel Fonden for støtte til forskningsarbejdet. Tak også til Ulrik Bork, Hempel A/S, for spændende diskussioner om emnet.

E-mail:

Søren Kiil, sk@kt.dtu.dk

Referencer

- Achar, S., Procopio, J., Developments in waterborne thermal insulation coatings, J. Prot. Coat. Linnings., March issue, 48-59, (2013).
- Koravos, J., Norwood, C., Pescatore, P., Pidhurney, J., Aerogel insulative coatings for personnel protection, Paint & Coatings Industry, 48-50, (Juli 2013).
- Kiil, S. Maling som isoleringsmateriale?, Dansk Kemi, 95(3), 26-29, (2014).
- Kistler, S.S., Caldwell, A.G. Thermal conductivity of silica aerogel, Ind. Eng. Chem., 26(6), 658-662, (1934).
- Pidhurney, J., Pescatore, P.F., Aerogel for highly thermally insulative coatings, CoatingsTech, June issue, 46-48, (2012).
- Kiil, S., Solventafdamning, kemisk reaktion og netværksdannelse i en og samme maling, Dansk Kemi, 91(10), 16-20, (2010).
- Kiil, S., Model-based analysis of thermal insulation coatings, JCT Research, 11(4) 495-507, (2014).
- Kiil, S., Quantitative analysis of silica aerogel-based thermal insulation coatings, Prog. Org. Coat., 89, 26-34, (2015).
- Zhao, J., Ge, S., Zhang, X., Wei, X., Studies on thermal property of silica aerogel/epoxy composite, Materials Science Forum, vols. 546-549, 1581-1584, (2007).
- Buyaerogel.com, Enova® Aerogel IC3120 Particles. Tilgået 5. august, 2015.

SKANLAB

Retsch
Solutions in Milling & Sieving

www.retsch.dk
birte@skanlab.com